

Q-016-53

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**TEMA: CÁLCULO DO CALOR DE FUSÃO DE VIDROS
SILICATOS**

AUTOR: EDUARDO BERNARDO MANHICENE

Maputo, Junho de 1998

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**TEMA: CÁLCULO DO CALOR DE FUSÃO DE VIDROS
SILICATOS**

U.E.M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 17. Tit. A
DATA: 14. 07. 1998
AQUISIÇÃO: D. FORTA
COTA:

AUTOR: EDUARDO BERNARDO MANHIGENE
SUPERVISOR: Doutor CARVALHO MADIVATE

Maputo, Junho de 1998

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de Licenciatura à minha mãe e Zai pela inspiração dada mesmo nos momentos de grandes dificuldades.

O autor

Eduardo

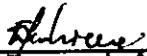
(Eduardo Bernardo Manhicene)

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro por minha honra que o presente trabalho de licenciatura foi elaborado por mim com base na bibliografia que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, aos 15 de Junho de 1998

O autor


(Eduardo Bernardo Manhicene)

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos ao meu supervisor Doutor Carvalho Mandivate, pela orientação, apoio e ensinamentos, sem os quais, julgo que não teria sido possível levar avante o meu trabalho.

O meu especial agradecimento a BP-Moçambique que possibilitou a composição deste trabalho, através da disponibilização do equipamento informático.

Quero ainda, muito sinceramente manifestar a minha gratidão a todos os que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os docentes e funcionários do Departamento de Química e não só, pelo tempo por eles dedicado à minha formação. A todos eles os meus mais cordiais agradecimentos.

O autor

Eduardo
(Eduardo Bernardo Manhicene)

RESUMO

A determinação do calor necessário para a fusão de vidros técnicos é um assunto que vem merecendo uma certa atenção já desde há longos anos. Esta determinação pode ser feita experimentalmente usando a calorimetria. Devido as dificuldades associadas a determinação calorimétrica do calor para a fusão de vidros técnicos e aos elevados custos dos equipamentos necessários, foram sendo realizados, ao longo do tempo, esforços para o desenvolvimento de modelos para o cálculo desta grandeza. Apesar do número relativamente elevado de modelos descritos na literatura, não existe ainda um estudo comparativo da adequabilidade dos diferentes modelos para o cálculo do calor para a fusão do vidro.

Neste âmbito, pretende-se com o presente trabalho:

- a) realizar um estudo crítico dos modelos descritos na literatura para o cálculo do calor para a fusão de vidros silicatos e analisar a possível influência dos princípios em que assenta cada modelo na eventual diferença dos resultados estimados.
- b) e, em função dos resultados obtidos na alínea anterior, introduzir melhoramentos na estrutura de alguns destes modelos ou desenvolver novos procedimentos, com o fim de melhorar a exactidão do valor estimado.

A realização do objectivo enunciado na alínea a) tem como base a comparação dos valores estimados, usando os diferentes modelos, com valores obtidos experimentalmente usando um calorímetro HT1500 da firma SETARAM, sediada em Lyon, França. A determinação experimental do calor para a fusão dos vidros técnicos é feita usando o método descrito em seguida:

- Amostras de misturas de matérias primas com a composição usada industrialmente para a produção de vidros planos e de embalagem, à temperatura ambiente, são introduzidas num calorímetro, o qual se encontra em equilíbrio, à temperaturas compreendidas entre os 1370 e 1720 K. As variações de entalpia correspondentes ao processo descrito, representam as variações de entalpia associadas ao processo de transformação da mistura de matérias primas à temperatura ambiente, num vidro fundido com a temperatura do calorímetro.

A comparação mencionada no parágrafo anterior mostra que alguns dos modelos desenvolvidos dão-nos estimativas do calor para a fusão de vidros técnicos com um desvio que vai até os 8%.

Face aos desvios relativamente elevados, fizeram-se esforços para desenvolver um procedimento melhor para o cálculo da grandeza de interesse. Os valores estimados usando o novo procedimento apresentam desvios que se situam, no geral, abaixo dos 3%.

ÍNDICE

	Página
1. Introdução	1
2. Análise crítica dos modelos desenvolvidos para o cálculo do calor para a fusão do vidro	4
3. Cálculo da entalpia térmica do vidro	17
4. Cálculo da quantidade de gás libertado durante as reacções do batch	21
5. Cálculo do calor necessário para o aquecimento dos gases libertados	24
6. Novos procedimentos para o cálculo do calor de fusão do vidro	25
6.1. Novo procedimento para o cálculo do calor de fusão do vidro	25
6.2. Melhoramento do procedimento do Kröger	29
7. Resultados	29
7.1 Comparação dos valores da entalpia térmica do vidro, derivados dos diferentes modelos	29
7.2 Comparação dos valores experimentais e calculados do calor de fusão do vidro	30
8. Conclusões	39
9. Bibliografia	39
Anexos	

1. INTRODUÇÃO

Nos tempos modernos a indústria do vidro vem realizando esforços especiais para a redução do consumo de energia nos processos de fusão do vidro, por um lado por questões económicas e por outro lado por necessidade de protecção do meio ambiente e como forma de preservação dos recursos naturais (Madivate *et al.* 1996).

Com vista a um aproveitamento racional da energia fornecida a um forno de fusão do vidro, é necessária a caracterização e avaliação das relações energéticas prevalentes no forno. Para tal, necessita-se de informação concernente a energia fornecida ao forno, de dados sobre as perdas de energia através da estrutura do forno, assim como de dados precisos relacionados com o calor necessário para o processo de produção do vidro fundido homogéneo a partir da mistura heterogénea das matérias primas. Este último termo é de grande importância pois representa a fracção da energia fornecida ao forno que é usada na produção do vidro propriamente dita.

Na formulação do balanço energético respectivo pode-se considerar desta forma, que a energia fornecida a um forno de fusão de vidros (E_{total}) é consumida nos três processos seguintes (Madivate *et al.* 1996):

- 1) uma parte é consumida na fusão do "batch" ¹, sob formação de um vidro fundido homogéneo com uma temperatura final de cerca de 1700-2000 K ($E_{fusão}$).
- 2) a segunda parte representa uma parte da energia fornecida ao forno e que não é utilizada no processo 1). Esta representa a fracção que se perde para o ambiente através da estrutura da unidade de fusão ($E_{paredes}$). Esta compreende as perdas através das paredes do forno e de outras partes que compõem a unidade de fusão (recuperadores, regeneradores, etc).
- 3) a restante parte representa a energia que se perde com os gases que abandonam o forno a altas temperaturas (E_{gases}).

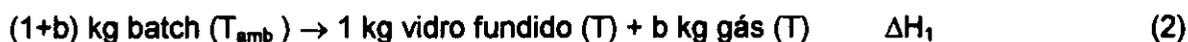
O balanço energético respectivo toma assim a forma:

$$E_{total} = E_{fusão} + E_{paredes} + E_{gases} \quad (1)$$

¹ Termo usado na literatura em língua inglesa para designar a mistura de matérias primas e que será utilizado neste trabalho por não se conhecer a sua tradução exacta.

Ao tentar determinar as grandezas envolvidas na equação acima, pode-se ver que E_{total} e E_{gases} podem ser calculados com uma certa facilidade e exactidão, enquanto que a determinação de $E_{fusão}$ e $E_{paredes}$ é um tanto ou quanto problemática. $E_{paredes}$ é um termo difícil de avaliar pois a sua determinação depende do tempo de vida do forno e exige, de entre outros, um conhecimento exacto do grau de corrosão e de erosão da estrutura do forno (Trier, 1984). Somente no caso onde $E_{fusão}$ é conhecido com exactidão se pode determinar $E_{paredes}$ a partir da equação (1).

A energia $E_{fusão}$ pode ser determinada por métodos termoquímicos. A determinação desta grandeza tem merecido especial atenção pelo facto de esta representar a fracção da energia fornecida ao forno que se usa na fusão do vidro propriamente dita. $E_{fusão}$ corresponde a variação de entalpia associada a transformação isobárica de uma mistura de matérias primas, à temperatura ambiente, num vidro fundido homogéneo e respectiva quantidade de gás libertado durante a reacção com uma temperatura final entre os 1700-2000 K (equação 2):



ΔH_1 [kJ/kg vidro] é definido como o calor para a fusão do vidro em questão. Esta grandeza compreende:

- o calor necessário para elevar a temperatura das matérias primas e fases intermédias formadas durante o processo de reacção até as respectivas temperaturas de reacção, e dos produtos finais até a temperatura final T ,
- o calor necessário para a dissociação de carbonatos, sulfatos, nitratos e outras matérias primas,
- calores de reacção envolvidos na formação dos diferentes produtos,
- calores de fusão envolvidos na formação dos primeiros fundidos, calores de dissolução de certos componentes, calores de mistura envolvidos na formação do vidro fundido homogéneo.

Dado que a determinação experimental desta grandeza por meio da calorimetria está associada a grandes dificuldades, pelo facto desta determinação ser complicada e os equipamentos a ser usados serem complexos e exigirem uma certa experiência do operador (Madivate *et al.* 1996), foram desenvolvidos ao longo dos anos vários modelos para o cálculo de ΔH_1 de vidros planos e de embalagem (vidros a base de $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) (Kröger, 1958; Pugh, 1968; Babushkin *et al.* 1985; Conradt e Pimkhaokham, 1990). No desenvolvimento

destes modelos foram introduzidas na altura várias simplificações e suposições, devido basicamente aos seguintes problemas:

a) falta de um conhecimento exacto das reacções que têm lugar durante a fusão de batches usados na produção de vidro plano e de embalagem. Apesar de terem sido levados a cabo vários estudos sobre esta matéria, os resultados publicados até a actualidade não fornecem uma imagem completa das transformações que têm lugar durante a fusão dos respectivos batches. Apresentam em alguns casos contradições quanto as fases a considerar no estudo do estado vítreo ou foram derivados de amostras cuja composição não é representativa de batches usados industrialmente na produção de vidros silicatos.

b) falta de alguns dados termoquímicos básicos necessários tais como os calores de mistura e alguns calores de vitrificação.

Pela razão apontada em a) a descrição do estado vítreo é feita com base em fases fictícias e para o cálculo de ΔH_1 tomam-se como base equações de reacção envolvendo as matérias primas e as fases fictícias mencionadas. Os resultados obtidos da aplicação destes modelos aos batches usados para a produção de vidros planos e de embalagem mostram em alguns casos desvios que atingem os 10% (Madivate *et al.* 1996). Com este trabalho pretende-se:

a) realizar um estudo crítico dos modelos descritos para o cálculo de ΔH_1 e da entalpia térmica de vidros respectivos, especialmente no que diz respeito a sua adequabilidade para a descrição das grandezas de interesse,

b) discutir a possível influência dos diferentes princípios tomados como base no desenvolvimento dos modelos para o cálculo de ΔH_1 na eventual diferença de resultados,

c) introduzir, na estrutura proposta em alguns destes modelos, dados termodinâmicos actualizados, tendo em vista melhorar a exactidão do valor de ΔH_1 estimado com base nos mesmos,

d) desenvolver, na medida do possível, outros procedimentos para o cálculo de ΔH_1 através de uma combinação diferente das fases a considerar na descrição do estado vítreo. Estas fases serão parcialmente derivadas dos resultados dos trabalhos de Keiser (1954), Kröger e Marwan (1956), Kröger e Campana-Ros (1961), Warburton e Wilburn (1963), Mukerji *et al.* (1980), Taylor e Rowan (1983) e Sheckler e Dinger (1990).

A base de dados termoquímicos necessários para os cálculos a realizar no âmbito deste trabalho será extraída basicamente do trabalho de Müller (1996) e representa uma selecção crítica actualizada dos dados existentes. Para os dados não listados neste trabalho usar-se-á adicionalmente dados existentes nos trabalhos de Babushkin *et al.* (1985), Richet (1982) e Spencer (1973). Trata-se essencialmente de calores de reacção de processos envolvendo fases vítreas.

2. ANÁLISE CRÍTICA DOS MODELOS DESENVOLVIDOS PARA O CÁLCULO DO CALOR TEÓRICO

Durante a década 50, Kröger *et al.* (1958) dedicaram especial atenção a determinação do calor teórico para a fusão de importantes vidros técnicos através da calorimetria de dissolução em solventes aquosos e da calorimetria directa. Paralelamente a determinação experimental, Kröger desenvolveu procedimentos termoquímicos para o cálculo de ΔH_1 , esforços prosseguidos posteriormente por Pugh (1963), Babushkin *et al.* (1985) assim como por Conradt e Pimkhaokham (1990).

No desenvolvimento do seu modelo, Kröger pressupõe que o batch reage inicialmente à temperatura ambiente (T_{amb}) formando o vidro sólido e a respectiva quantidade de gás, processo ao qual se segue o aquecimento dos produtos da reacção (vidro sólido e gás) da temperatura ambiente até a temperatura final (T).

Este processo pode ser melhor visualizado se se decompuser a reacção (2) nos três processos seguintes:

a) reacção da mistura de matérias primas à temperatura ambiente :



b) aquecimento e fusão do vidro sólido:



c) aquecimento do gás libertado na reacção (3):



O somatório destas etapas (3-5) resulta no processo descrito pela reacção (2), de tal modo que ΔH_1 pode ser calculado usando a lei de Hess, com base na equação seguinte:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + b \Delta H_4 \quad (6)$$

A escolha deste procedimento teve como base o facto de:

- grande parte dos dados termodinâmicos existentes terem sido determinados, na altura de Kröger, à temperatura ambiente e poderem ser directamente usados no cálculo de ΔH_2 ,
- ΔH_4 poder ser determinado facilmente e com exactidão usando tabelas termoquímicas,
- se considerar que a exactidão na determinação de ΔH_3 usando o modelo de Sharp e Ginther (1951) era suficientemente boa .

Por estas razões, o desenvolvimento de um procedimento para o cálculo de ΔH_1 resumia-se basicamente ao cálculo de ΔH_2 . Para tal, Kröger considera no desenvolvimento do seu modelo que o estado vítreo é formado pelas seguintes fases vítreas:

- Devitrite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$), di-silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) e SiO_2 pois as composições químicas deste tipo de vidros (os quais podem ser tratados como composições no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, dado que a soma dos teores destes três componentes perfaz mais de 90 % dos respectivos vidros) localizam-se dentro do triângulo de composições devitrite - di-silicato de sódio - sílica do diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (figura 1). Uma versão mais recente do diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (figura 2) mostra que no lugar do triângulo de composições delimitado pelas três fases consideradas atrás, a composição dos nossos vidros se localizaria no triângulo de composições $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 - 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$. Apesar desta alteração posterior do diagrama de fases, não se vai prestar atenção às três últimas fases pois aparentemente a formação destas fases estáveis é muito lenta, o que faz com que o sistema apresente a tendência de alcançar o estado metaestável, definido pelas três fases inicialmente descritas (devitrite, di-silicato de sódio e sílica) (Conradt e Pimkhaokham, 1990). A formação

lenta das fases estáveis pode ser a razão pela qual estas fases não foram identificadas inicialmente e a sua existência omitida na versão inicial do diagrama de fases do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

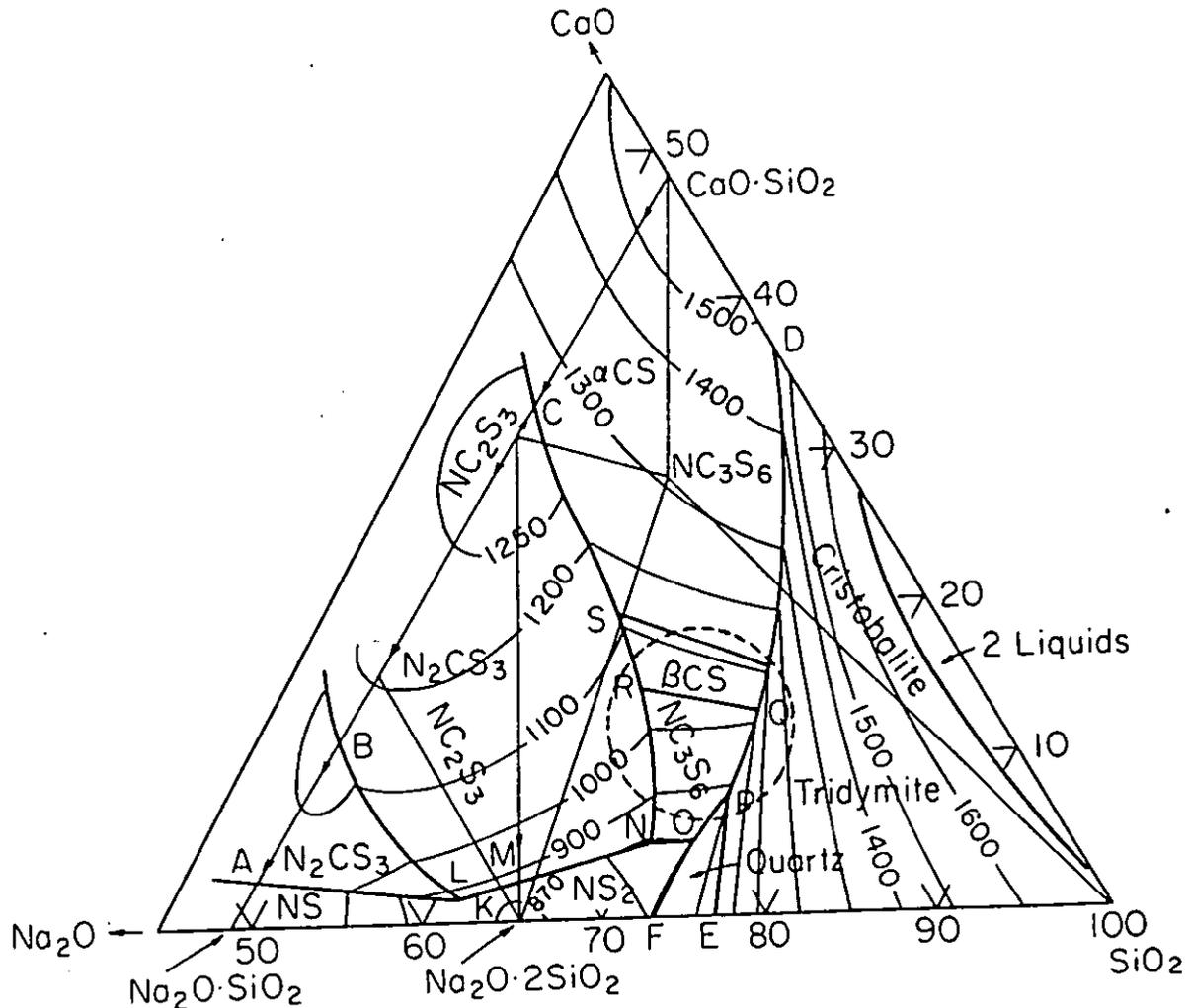


Figura 1. Diagrama ternário $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, versão de Marey e Bowen (1925) extraída da obra de Bergeron e Risbud (1984), com a demarcação da região de composição (zona circundada) onde se localizam os vidros comerciais do tipo silicato (vidros planos e de embalagem).

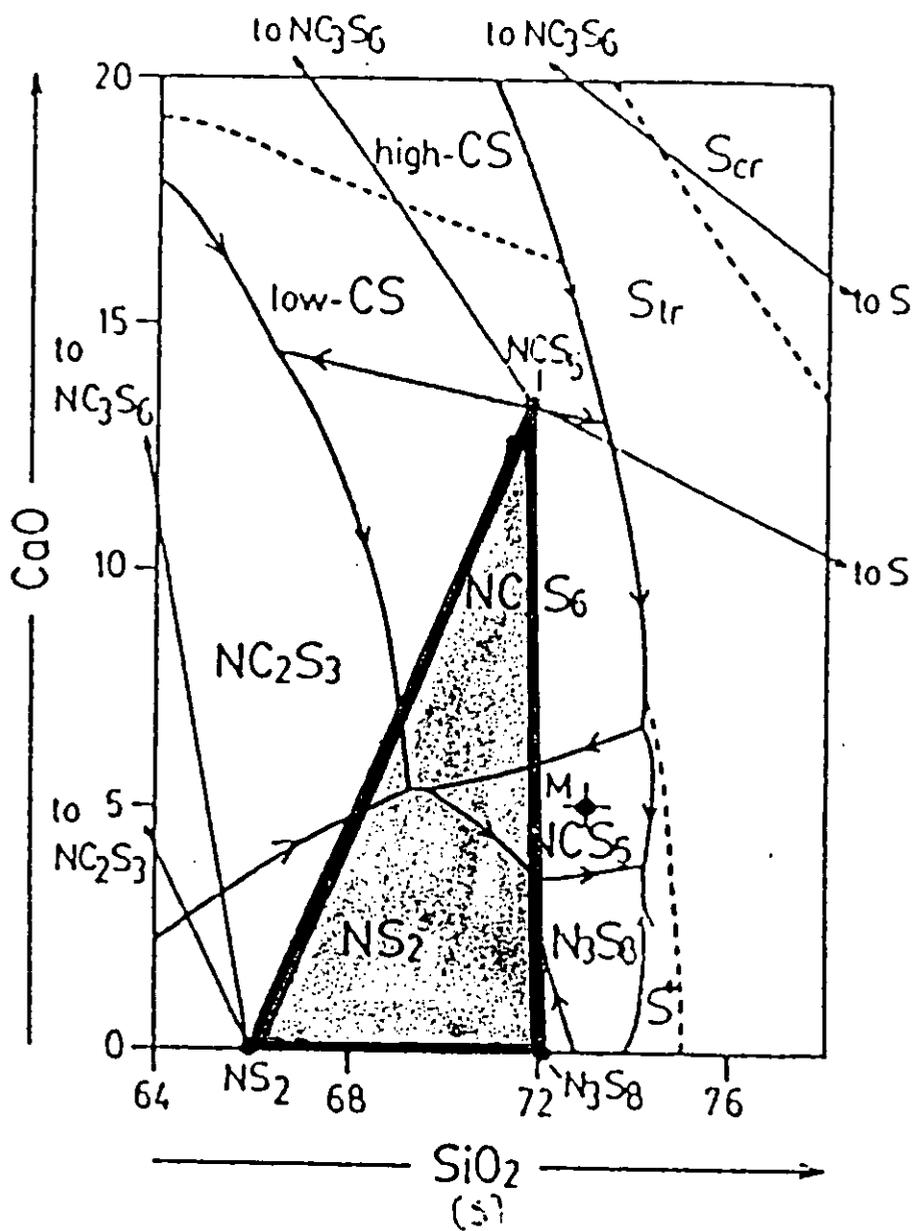


Figura 2. Diagrama de fases Na₂O - SiO₂ - CaO, versão de Roth et al., (1981) extraída do trabalho de Conradt e Pimkhaokham (1990), com a demarcação do triângulo de composições delimitado pelas fases consideradas nesta versão recente.

- $MgO.SiO_2$ e $K_2O.SiO_2$, fases cuja existência não foi verificada pois as reacções de $MgCO_3$ e K_2CO_3 no processo de formação do vidro são desconhecidas.

- feldspato, tratado como matéria prima que não chega a reagir. Considera-se aqui que durante o processo de produção do vidro, o feldspato é aquecido e posteriormente, em função da temperatura máxima alcançada no forno de fusão do vidro, fundido ou dissolvido no fundido previamente formado.

Kröger não toma em consideração a influência de Al_2O_3 e Fe_2O_3 no valor de ΔH_1 , pois as reacções destes dois componentes na mistura são desconhecidas. Devido a não-existência de dados, ele despreza o calor de mistura envolvido na formação do vidro homogéneo a partir da mistura heterogénea dos compostos atrás mencionados. Deve-se fazer referência neste ponto que até hoje não existe unanimidade quanto as fases a tomar em consideração na descrição do estado vítreo. Os resultados de estudos realizados posteriormente e publicados por Mukerji *et al.* (1980), Taylor e Rowan (1983) e Shekler e Dinger (1990) mostram, em comparação com a descrição de Kröger, as seguintes contradições:

- Rowan e Taylor (1983) observam a formação da vollastonite, fase que não é tomada em consideração por Kröger. Esta fase foi identificada ainda como um dos compostos que se forma durante a solidificação e cristalização de massas de vidro nas paredes de fornos de fusão de vidros, registadas p.ex. durante a paragem dos fornos para a sua manutenção ou reparação,

- Scheckler e Dinger (1990) confirmam a formação, à uma certa temperatura, do dissilicato de sódio, fase que aparentemente volta a reagir a temperaturas superiores,

- nestas três obras não se faz referência a formação da devitrite. Nestes estudos menciona-se a formação de outros compostos ternários tais como o $Na_2O.CaO.SiO_2$ (Mukerji *et al.*, 1980), $Na_2O.CaO.3SiO_2$ e $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ (Sheckler e Dinger, 1990).

A análise do modelo de Kröger revela ainda problemas de exactidão dos dados usados no cálculo. Uma comparação dos calores de reacção usados por Kröger com dados equivalentes obtidos de Müller (1996), Richet (1982) e Spencer (1973), veja a tabela 1, mostra uma grande discrepância entre alguns dos valores. Enquanto os valores de ΔH para a reacção de combustão do carbono mostram, com um desvio de cerca de 1%, uma boa semelhança, os valores de ΔH para a reacção de formação do $Na_2O.2SiO_2$ diferem significativamente uns dos outros; os desvios medidos entre estes valores perfazem 24,7%. Por esta razão a avaliação do

Tabela 1. Comparação dos calores de transformação usados por Kröger no seu modelo, $\Delta H_{\text{Kröger}}$, com grandezas idênticas obtidas de fontes de dados actualizados, (Spencer, 1973; Richet, 1982; Babushkhin *et al.* 1985; Müller, 1996) ΔH_{actual} . Os valores de ΔH são dados em kJ/kg do composto sublinhado e o desvio δ em percentagem.

Reacção/transformação	$\Delta H_{\text{Kröger}}$	ΔH_{actual}	desvio (δ)
1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow \underline{\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2} + 4\text{CO}_2$	473	617	23.3
2) $\underline{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	651	865	24.3
3) $\underline{\text{MgCO}_3} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	777	767	1.3
4) $\underline{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 2\text{C} + 8\text{SiO}_2 \rightarrow 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$	1158	1750	3.8
5) $\underline{\text{C}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-32949	-32793	0.5
6) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2(\text{crist.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2(\text{vitr.})$	243	129	88.3
7) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2(\text{crist.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2(\text{vitr.})$	202	276	26.8
8) $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2(\text{crist.}) \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2(\text{vitr.})$	613	730	16
9) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2(\text{crist.}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2(\text{vitr.})$	210	94	123.4
10) $\text{SiO}_2(\text{crist.}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{vitr.})$	159	152	4.6

$$^1 \delta = [|\Delta H_{\text{kröger}} - \Delta H_{\text{actual}}| / \Delta H_{\text{actual}}] * 100$$

² Os subíndices crist. e vitr. foram introduzidos para designar as fases cristalinas e vítreas do composto em questão

³ Os calores de vitrificação nas reacções 6, 8 e 9 foram substituídos, no modelo de Kröger, por calores de fusão.

modelo de Kröger incluirá ainda a actualização de alguns calores de reacção por ele usados e a sua incorporação no cálculo de ΔH_1 , assim como uma análise do efeito dos dados actualizados no valor de ΔH_1 .

Pugh (1968) simplifica o seu procedimento de cálculo e considera o vidro formado pelas fases dos seguintes compostos vítreos: SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Estes dois últimos compostos surgem da interacção entre os três componentes básicos Na_2CO_3 , CaCO_3 e parte do SiO_2 . A simplificação introduzida por Pugh é aceitável se tomarmos em consideração o facto de que SiO_2 , Na_2O (+ K_2O) e CaO (+ MgO) representam 97-99% dos vidros em questão. No cálculo segundo o procedimento desenvolvido por este autor, os teores de K_2O e MgO no vidro são transformados nas quantidades quimicamente equivalentes de Na_2O e CaO respectivamente e adicionados aos teores das respectivas espécies no vidro. Os teores de Na_2O e CaO usados no cálculo, $\% \text{Na}_2\text{O}$ e $\% \text{CaO}$ nas equações (7) e (8) respectivamente, são dados então pela relação:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \% \text{Na}_2\text{O}^{\circ} + \% \text{K}_2\text{O} \cdot (PM_{\text{Na}_2\text{O}} / PM_{\text{K}_2\text{O}}) \quad (7)$$

e

$$\% \text{CaO} = \% \text{CaO}^{\circ} + \% \text{MgO} \cdot (PM_{\text{CaO}} / PM_{\text{MgO}}) \quad (8)$$

Os primeiros termos do lado direito das equações (7) e (8) representam o teor original dos óxidos em questão no vidro, enquanto os segundos termos representam o acréscimo proveniente da conversão dos teores de K_2O e MgO nas quantidades quimicamente equivalentes de Na_2O e CaO . Os termos entre parentêsis referem-se aos pesos moleculares dos respectivos óxidos. Os valores obtidos das equações (7) e (8) são normalizados de modos que a sua soma no vidro seja igual a 100 %: Dado que ao desprezar os restantes componentes, a soma dos 3 óxidos considerados é inferior a 100%, somam-se os teores dos três óxidos e multiplica-se cada um dos três teores pelo factor $100/(\text{soma dos três teores})$.

A inclusão do modelo simplificado de Pugh neste estudo tem como principal objectivo comparar os resultados deste modelo com os dos restantes modelos, nos quais se pressupõe um mecanismo de reacção mais complexo e que aparentemente deveriam dar melhores resultados que o modelo simplificado de Pugh.

Babushkin *et al.* (1985) consideram, tal como Pugh, somente a formação de silicatos binários. Estes autores definem o vidro como uma solução ideal dos silicatos binários termodinamicamente estáveis à temperatura de fusão do vidro (T). Tendo em conta o caso da devitrite, composto estável na região de composição onde se localizam os vidros técnicos mas que não é mencionado nos estudos conhecidos sobre as reacções envolvidas na formação do vidro (Mukerji *et al.* 1980; Taylor e Rowan, 1983; Scheckler e Dinger, 1990), pode-se afirmar que os compostos formados nas condições do processo de fusão do vidro não têm que ser necessariamente compostos termodinamicamente estáveis. Neste caso levanta-se a questão sobre a grandeza do erro introduzido no cálculo de ΔH_1 com a definição do estado vítreo adoptada por Babushkin *et al.* (1985)

Para o cálculo de ΔH_1 estes autores propõem uma equação do tipo:

$$\Delta H_1 = \sum N [(H_T - H_{298})_{mp} + \Delta H_T] \quad (9)$$

Nesta equação, o termo $(H_T - H_{298})_{mp}$ representa o calor necessário para aquecer uma determinada matéria prima da temperatura ambiente até à temperatura (T) tomando em consideração todas as transformações que têm lugar durante esse aquecimento, e ΔH_T a entalpia de formação dos silicatos binários à temperatura (T). Por razões práticas a equação anterior é transformada para tomar a forma:

$$\Delta H_1 = \sum P_i * \Delta H_i(T) \quad (10)$$

Onde P_i representa o teor de um dado óxido no vidro em percentagem mássica e $\Delta H_i(T)$ a função que descreve o calor envolvido na formação do respectivo silicato a partir das respectivas matérias primas.

Para o K_2O os autores propõem duas funções $\Delta H_i(T)$ diferentes, as quais tomam em conta a proveniência do próprio K_2O (do K_2CO_3 ou do KNO_3), mas já não adoptam o mesmo procedimento para, por exemplo, o CaO que tanto pode vir da calcita ou da dolomita, ou o Na_2O introduzido essencialmente pela soda, com pequenas quantidades provenientes de Na_2SO_4 , nefelina, etc. Como P_i na equação(10) refere-se ao teor no vidro, não se pode diferenciar, por exemplo que fracção de P_{CaO} foi introduzida por uma ou outra matéria prima. Neste caso associa-se todo o CaO a uma mesma matéria prima e no cálculo de $(H_T - H_{298})_{mp}$ obter-se-á um valor provavelmente incorrecto.

Tabela 2. Valores das entalpias $\Delta H_i(T)$ para os diferentes óxidos considerados no modelo de Babushkin et al. (1985).

componente	função ΔH_i (J/g)
CaO	$342.03 + 0.5706 \cdot T$
Na ₂ O	$-147.33 + 1.43857 \cdot T$
Al ₂ O ₃	$-215.4 + 0.4813 \cdot T$
BaO	$2125 + 0.387 \cdot T$
*K ₂ O	$-62.07 + 1.19 \cdot T$
MgO	$813.18 + 1.0367 \cdot T$
PbO	$-31.54 + 0.13933 \cdot T$
**SiO ₂	$-54.41 + 0.2876 \cdot T$

* função ΔH_i para o K₂O proveniente do K₂CO₃. Não se indica o calor para o K₂O proveniente do KNO₃, pois este composto não entra na composição dos batches considerados neste estudo.

** a função apresentada é válida para a quantidade de sílica que não chega a reagir com os restantes componentes na formação dos silicatos binários, chamada excesso de sílica ou sílica livre. A quantidade de sílica livre é calculada com base na estequiometria dos silicatos binários formados usando a relação:

$$\begin{aligned} \text{resto de sílica} = \% \text{SiO}_2 - 0.5893\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.7837\% \text{BaO} - 1.07\% \text{CaO} - 2.5515\% \text{K}_2\text{O} - \\ - 0.7454\% \text{MgO} - 2.91\% \text{Na}_2\text{O} - 0.269\% \text{PbO} \end{aligned} \quad (11)$$

As percentagens dos diferentes óxidos na equação anterior referem-se aos teores destes componentes nos vidros estudados.

Conradt e Pimkhaokham (1990) adoptam um procedimento semelhante ao descrito no modelo de Kröger, onde se pressupõe que a reacção tem lugar à temperatura ambiente, seguindo-se o aquecimento dos produtos formados até a temperatura final (T). Para o cálculo de ΔH_2 os autores consideram o estado vítreo como sendo formado pela série de compostos que se formariam e co-existiriam após a cristalização completa do vidro. Os autores consideram ainda que estes compostos apresentam um comportamento ideal, de tal forma que se pode desprezar a entalpia de mistura envolvida na formação do vidro homogéneo a partir da mistura heterogénea destes compostos.

Esta série de compostos é derivada da norma CIPW (Philpotts, 1990), procedimento que deve ser realizado com um certo cuidado pois:

- esta norma foi desenvolvida para minerais e é usada quando não é possível o cálculo de fases por outros métodos (Müller e Brown, 1977),
- algumas das fases descritas nunca foram observadas durante a formação do vidro ou são instáveis à temperatura de existência do vidro fundido,
- vidros técnicos contêm teores elevados de alcális e teores baixos de Fe_2O_3 , TiO_2 e Al_2O_3 , diferentemente dos silicatos naturais, para os quais se desenvolveu a norma mencionada. Estes últimos apresentam teores de Fe_2O_3 , TiO_2 e Al_2O_3 que podem ir até os 35%.

Conradt e Pimkhaokham (1990) derivam, com base num balanço mássico envolvendo as matérias primas e a série de compostos por eles considerados para descrever o estado vítreo, factores específicos, hr_i , para as matérias primas (ver tabela 3). Estes representam a contribuição de uma unidade de massa da matéria prima no valor de ΔH_2 , o qual é calculado com base na relação:

$$\Delta H_2 = \sum hr_i * m_i \quad (12)$$

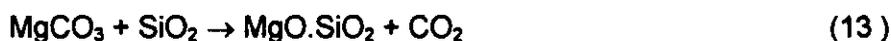
m_i na equação anterior representa a massa da matéria prima (i) usada na produção de 1 kg de vidro.

Para a determinação dos diferentes factores hr_i , são necessárias simplificações e suposições adicionais não mencionadas por estes autores, como se pode mostrar tomando como exemplo o Na_2CO_3 e o $CaCO_3$ (ver tabela 3). Dado que segundo Conradt e Pimkhaokham (1990), o Na_2O e CaO formam com o SiO_2 uma série de compostos

($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$, etc.) (ver Tabela 4) a determinação de factores para o Na_2CO_3 e o CaCO_3 pressupõe o conhecimento da fracção da massa destas matérias primas envolvida na formação dos diferentes compostos mencionados na tabela 4. Dado o elevado número de compostos em questão, esta determinação não pode ser feita com base num balanço mássico simples, tal como se poderia prever por exemplo para o óxido MgCO_3 que forma somente uma fase (ver equação 13).

Tabela 3. Factores específicos h_r em kJ/kg batch

Matéria prima	h_r [kJ/kg batch]
SiO_2	157.7
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	800
CaCO_3	681.8
Fe_2O_3	930.55
Na_2CO_3	903.5
Na_2SO_4	2173.58
NaNO_3	1700
C	-32779
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	275.91



O factor para o carbonato de magnésio, $h_r(\text{MgCO}_3)$ corresponde conseqüentemente a entalpia da reacção anterior.

Um outro problema que surge com este método está relacionado com a forma como se derivam os calores de formação de substâncias cujos valores não aparecem tabelados. P.ex. para se obter os calores de formação do $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ e do $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ decompõem-se inicialmente os calores de formação do $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ e do SiO_2 em calores parciais molares de formação $h(\text{Na}_2\text{O})$, $h(\text{CaO})$ e $h(\text{SiO}_2)$, com base na conhecida relação entre as grandezas molares e as grandezas molares parciais:

$$H = \sum X_i \cdot H_i \quad (14)$$

e combinam-se em seguida os valores dos calores parciais molares de formação obtidos tendo em conta a estequiometria dos compostos, cujo calor de formação se pretende determinar. Tal procedimento não é necessariamente o mais correcto, pois a experiência tem ensinado que as

Tabela 4. Entalpias de formação dos vários compostos vítreos considerados no estudo de Conradt e Pimkhaokham(1990).

Compostos vítreos	ΔH_f [kJ/mol]
Fe_2O_3	746.4
$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1182.8
$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	1307.3
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1535.9
$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	1618.6
$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	2530.7
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	7827.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	7748.3
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	2529.6
SiO_2	902
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	2446.1
$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$	9158.3
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1627.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$	8290.5
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$	5873.3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	4828.1

grandezas parciais dependem da composição do sistema, enquanto que neste método elas são tratadas como constantes. Para testar este procedimento foram calculados valores do calor parcial molar de formação do SiO_2 , a partir de calores de formação extraídos da obra de

Babushkin et al. (1985) para compostos em diferentes sistemas e obtiveram-se valores que diferem significativamente uns dos outros, tal como se pode ver na tabela 5.

Tabela 5. Valores do calor parcial de formação do SiO_2 obtidos de calores de formação de compostos nos sistemas listados na segunda coluna, usando o método proposto por Conradt e Phimkhaokham (1990).

$h(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol]	Sistema tomado como base
15.64	$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$
62.76	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$
21.34	$\text{K}_2\text{O-SiO}_2$
-20.29	PbO-SiO_2
182.31	$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$
51.67	$\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Durante o desenvolvimento dos modelos descritos os diferentes autores confrontaram-se no geral com os seguintes problemas:

1) a falta de um conhecimento exacto das reacções que têm lugar durante a fusão de vidros técnicos. Por esta razão os autores descrevem o estado vítreo com base em fases fictícias, o que faz com que o verdadeiro estado final (termodinâmico) não seja eventualmente atingido por nenhum dos autores,

2) a falta de uma série de dados experimentais actuais de ΔH_f , necessários para testar os modelos desenvolvidos. Por esta razão mesmo modelos desenvolvidos recentemente, p.ex. Conradt e Phimkhaokham (1990), foram testados usando dados medidos por Kröger (1958) nos anos 50. Os métodos usados por este último autor (a calorimetria de dissolução em soluções

aquosas de ácidos e uma bomba calorimétrica modificada para a calorimetria directa) têm sido vistos com uma certa suspeita (Müller, 1996):

- Kröger (1958) menciona problemas de dissolução incompleta de alguns vidros e matérias primas durante a calorimetria de dissolução,

- durante a medição directa de ΔH_1 na bomba calorimétrica, a temperatura sobe da temperatura ambiente até $T \approx 1623\text{K}$ num intervalo de tempo de cerca de 6 minutos, seguindo-se um arrefecimento rápido da amostra. Tomando como base os resultados dos ensaios levados a cabo por Madivate *et al.* (1996) para verificar a eventual transformação completa do batch nas condições do ensaio, é questionável se durante esta ciclo curto (6 minutos) tem lugar a vitrificação completa da amostra do batch, condição essencial para a determinação de ΔH_1 usando a calorimetria directa.

Por esta razão os valores derivados destes modelos são vistos como aproximações, cujo desvio do valor real só pode ser avaliado se houver a disposição uma série de dados fidedignos.

Com o desenvolvimento verificado nas últimas décadas na calorimetria de altas temperaturas, os dois métodos usados por Kröger foram substituídos pela calorimetria de dissolução em fundidos de óxidos (Kleppa, 1972) e o "drop-mixing method"² (Müller, 1994). Este último método foi usado nos estudos descritos por Madivate *et al.* (1996) e Müller (1996), cujos resultados servirão de base para a comparação a realizar neste estudo.

Na medição da grandeza ΔH_1 usando o método "drop", prepara-se inicialmente uma mistura das matérias primas finamente moídas, com a composição usada industrialmente para a produção do vidro em questão. A mistura homogeneizada das matérias primas é compactada e envolvida num pedaço de folha de platina. A amostra assim preparada, com uma temperatura igual a temperatura ambiente, é introduzida num calorímetro que se encontra num estado de equilíbrio térmico à uma temperatura $T \gg T_{\text{ambiente}}$ e a variação de entalpia correspondente é assim medida. O calor que a amostra absorve, é convertido posteriormente para ser exprimido na forma "energia por unidade de massa de vidro produzido", com base na equação química representativa do processo (equação 2).

² Termo usado na literatura em língua inglesa para designar o método da calorimetria directa descrito no presente trabalho. Pelo facto de não se conhecer a tradução exacta e o termo "calorimetria directa" não ser suficientemente exacto para este termo, manteve-se o nome do método em Inglês.

3. CÁLCULO DA ENTALPIA TÉRMICA DO VIDRO (ΔH_3)

O cálculo de ΔH_3 usando os modelos a serem discutidos neste trabalho³ é feito com base na relação geral:

$$\Delta H = \int_{t_0}^t C_p (\text{vidro}) dt \quad (15)$$

onde C_p (vidro) representa uma combinação linear das funções $C_{p,i}$ dos diferentes óxidos que compõem o vidro. Para a validade desta relação, pressupõe-se que os componentes do vidro apresentam um comportamento ideal e por conseguinte as capacidades caloríficas parciais dos respectivos óxidos não dependem da composição no intervalo de composições estudado, apesar de existir uma certa evidência de desvios da idealidade (Stebbins *et al.* 1984).

No desenvolvimento do seu modelo, Sharp e Ginther (1951) partem de uma equação empírica proposta por Thuret (1926) e que tem a forma:

$$C_m = \frac{at + C_o}{bt + 1} \quad (16)$$

que descreve o calor específico médio C_m entre 0 e $t^\circ\text{C}$. Na equação (16) C_o é igual ao calor específico a 0°C , enquanto a e b são constantes. Para a constante b os autores usam o valor obtido nas medições em sílica vítrea ($b = 0.00146$). C_o e a são calculados a partir de factores determinados para cada componente e das respectivas fracções mássicas, f_i , usando as relações:

$$a = \sum f_i a_i \quad \text{e} \quad C_o = \sum f_i C_{oi} \quad (17)$$

Para a determinação dos factores a_i e C_{oi} dos diferentes óxidos, Sharp, Ginther e Moore transformam a equação (16) na forma:

³ Serão discutidos aqui os modelos de Sharp e Ginther (1951), usado por Kröger (1958) e Conradt/Pimkhaokham (1990), os modelos de Gudovich e Primenko (1986), Richet e Bottinga (1982) e Stebbins *et al.* (1984).

$$C_m \cdot (bt + 1) = at + C_0 \quad (18)$$

e usam em seguida os valores de C_m medidos para diferentes temperaturas, t , para construir o gráfico $C_m \cdot (bt + 1)$ versus temperatura. A partir da recta resultante obtêm-se o declive a e o valor independente C_0 que intercepta o eixo das ordenadas do gráfico de um certo vidro. Estes valores foram usados para calcular os coeficientes a_i e C_{oi} dos diferentes óxidos com base na equação (17). Neste processo, eles partem de valores de calores específicos médios de vidros simples (vidros a base de $\text{SiO}_{2(\text{puro})}$, vidros binários no sistema CaO-SiO_2 e MgO-SiO_2) e aplicam-nos na determinação de factores para SiO_2 , CaO e MgO . Depois dum ajustamento arbitrário dos factores para a redução de erros, estes factores foram usados em conjunto com calores específicos de vidros com composição mais complexa, na determinação de factores adicionais em vidros de diferente composição, P.ex., a partir de calores específicos das composições no sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, podem-se usar os factores determinados atrás para o SiO_2 e o CaO para determinar os factores do óxido de alumínio e assim por diante.

Dado que nos estudos termodinâmicos a temperatura inicial é normalmente $t_{\text{amb}} = 25^\circ\text{C}(298 \text{ K})$, a equação (16) é modificada para descrever C_m no intervalo de temperaturas t (temperatura ambiente) e t_2 (temperatura final):

$$C_m = \frac{C_2 \cdot t_2 - C_1 \cdot t_1}{t_2 - t_1} \quad (19)$$

onde C_1 e C_2 dão-nos os calores específicos médios entre 0 e $t_1^\circ\text{C}$ e entre 0 e $t_2^\circ\text{C}$ respectivamente.

Contrariamente a Sharp e Ginther (1951), os restantes modelos propõem duas equações diferentes para o vidro sólido e para a região de existência do vidro fundido.

Richet e Bottinga (1982) assim como Stebbins *et al.* (1984) usam para o vidro sólido uma equação empírica proposta por Maier e Kelley (1932) para descrever a variação de C_p com a temperatura, a qual tem a forma:

$$C_p = a + bt + cT^2 + dT^2 \quad (20)$$

Para o vidro fundido, C_p é considerado constante pois os dados existentes não revelam variações significativas de C_p com a temperatura.

Estes autores definem a capacidade calorífica molar, $\bar{C}_{P,i}$

$$\bar{C}_{P,i} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i} \right)_{T,n} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial n_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial T} \quad (21)$$

dos diferentes óxidos que entram na composição do vidro com base na relação

$$C_P(\text{vidro}) = \sum x_i \bar{C}_{P,i} \quad (22)$$

Richet e Bottinga (1982) assumem ainda que a capacidade calorífica molar parcial do SiO_2 , $\bar{C}_P(\text{SiO}_2)$, é igual ao calor específico do SiO_2 puro na fase vítrea. Simplificação idêntica é introduzida para o Al_2O_3 , onde se considera que $\bar{C}_P(\text{Al}_2\text{O}_3)$ é igual a capacidade calorífica molar da forma cristalina do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tomando em consideração a simplificação introduzida atrás, estes autores derivam para os restantes componentes as respectivas equações de $\bar{C}_{P,i}$ usando a regressão linear.

Contrariamente a Richet e Bottinga (1982) que trabalham com dados de diferentes fontes, Stebins *et al.* (1984) usam para a região sólida somente dados obtidos de medições próprias, para reduzir diferenças sistemáticas entre resultados de diferentes laboratórios, que podem ser causadas pela não-reprodutibilidade do estado sobrearrefecido alcançado quando se faz o doseamento da amostra no calorímetro⁴. Para avaliar eventuais desvios da linearidade, estes autores introduziram na equação (22) termos não lineares do tipo x_i^2 e $x_i \cdot x_j$ ($i \neq j$), termos que foram rejeitados posteriormente, pois os resultados de uma avaliação estatística por eles realizada, mostraram que estes termos eram não-significantes.

Primenko *et al.* (1986) propõem para o vidro sólido uma equação do tipo:

$$C_P = C_0 + a \cdot t^x \quad (23)$$

onde a e C_0 são coeficientes determinados usando uma relação idêntica a exprimida pela equação (17).

⁴ Estes valores foram obtidos usando a versão original do método "drop", onde a amostra cai de um forno a temperatura $T \gg T_{\text{amb}}$ para dentro do calorímetro à temperatura $T = T_{\text{amb}}$

Contrariamente ao método usado para medir ΔH_3 por Madivate *et al.* (1996), onde o calor medido corresponde ao efeito térmico que a amostra experimenta ao passar da temperatura ambiente para uma temperatura $T \gg T_{amb}$, os dados usados pelos diferentes autores foram obtidos usando a versão original do método "drop", onde a amostra cai de um forno à temperatura $T \gg T_{amb}$ para dentro do calorímetro com uma temperatura $T \approx T_{amb}$. Devido a não-reproducibilidade do estado sobrearrefecido (estado metaestável) alcançado no calorímetro, esta variante do método pode introduzir um certo erro no valor medido (Sharp e Ginther, 1951; Stebbins, 1984). Outra fonte potencial de erro pode surgir na fase de equilíbrio térmico da amostra, a qual antecede o seu doseamento no calorímetro. Se durante esta etapa ocorrerem transformações como p.ex. cristalizações, o estado termodinâmico inicial não corresponde ao que se definiu e o valor medido é afectado por um certo erro (Sharp e Ginther, 1951).

Tendo em conta os eventuais desvios da idealidade mencionados por Stebbins(1984), os quais apontam para uma dependência das propriedades termodinâmicas parciais das composições dos respectivos sistemas, é de questionar qual a influência no valor de ΔH_3 das diferenças de composição das amostras dos vidros estudados por Madivate *et al.* (1996) e das amostras que serviram de base para o desenvolvimento destes modelos, pois estas últimas apresentam teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 que vão até os 35%, contrariamente as amostras estudadas por Madivate *et al.* (1996), onde os teores destes componentes se situam abaixo de 1%.

4. CÁLCULO DA QUANTIDADE DE GÁS LIBERTADO DURANTE AS REACÇÕES DO BATCH (b)

A quantidade de gás libertada por kilograma de vidro produzido pode ser calculada usando os dois métodos descritos a seguir:

No primeiro método de cálculo parte-se de um batch hipotético onde se libertam produtos gasosos como o CO_2 e SO_3 . Enquanto que o CO_2 introduzido pelas matérias primas é libertado na sua totalidade, o SO_3 é parcialmente solúvel no vidro. Nestas condições o valor de b (kg de gás/kg de vidro), é igual a:

$$b = b_{CO_2} + b_{SO_3} \quad (24)$$

Para determinar b_{CO_2} pressupõe-se que o batch contém P matérias primas (i) contendo CO_2 . A quantidade de cada uma destas matérias primas num kg de batch é m_i e o teor de CO_2 em cada matéria prima é $[\%CO_2]_i$. A quantidade de CO_2 presente em 1 kg de batch é dada pela relação:

$$\sum_{i=1}^P \frac{m_i [\%CO_2]_i}{100} = \sum_{CO_2} \quad (25)$$

e b_{CO_2} é então igual a:

$$b_{CO_2} = (1 + b) \sum_{CO_2} \quad (26)$$

Para o cálculo de b_{SO_3} pressupõe-se que o batch tem q matérias primas (j) contribuindo para o valor de b_{SO_3} . O teor de SO_3 em cada matéria prima é $[\%SO_3]_j$ e a quantidade de cada matéria prima no batch m_j . A quantidade de SO_3 num kg de batch é:

$$\sum_{j=1}^q \frac{m_j [\%SO_3]_j}{100} = \sum_{SO_3} \quad (27)$$

Se o teor de SO_3 que se dissolve no vidro é igual a $(\%SO_3)$, b_{SO_3} torna-se desta forma igual a:

$$b_{SO_3} = (1 + b) \sum_{SO_3} - \frac{(\%SO_3)}{100} \quad (28)$$

Combinando as equações (24), (26) e (28) obtém-se para b a relação:

$$b = (1 + b) \sum_{CO_2} + (1 + b) \sum_{SO_3} - \frac{(\%SO_3)}{100} \quad (29)$$

cuja transformação resulta em,

$$b = \frac{\sum CO_2 + \sum SO_3 - \frac{(\%SO_3)}{100}}{1 - (\sum CO_2 + \sum SO_3)} \quad (30)$$

Esta equação pode ser alargada para incluir outros componentes gasosos que se libertem eventualmente durante o processo, de maneira análoga a usada para o CO₂ e SO₃ no caso de componentes insolúveis e parcialmente solúveis no vidro respectivamente. A título de exemplo, no caso de um batch onde se libertam adicionalmente o componente k, não solúvel no vidro, e o componente x, parcialmente solúvel no vidro, a equação (30) toma a forma:

$$b = \frac{\sum CO_2 + \sum SO_3 + \sum k + \sum x - \frac{(\%SO_3)}{100} - \frac{(\%x)}{100}}{1 - (\sum CO_2 + \sum SO_3 + \sum k + \sum x)} \quad (31)$$

No segundo método de cálculo o coeficiente b pode ser determinado ainda tomando como base o teor de um componente não volátil no vidro, P.ex. o SiO₂. Como SiO₂ é um componente não volátil, significa que este componente não contribui para a pressão de vapor do vidro fundido; todo o SiO₂ introduzido através das matérias primas permanece no vidro. Se o SiO₂ for introduzido por r matérias primas (i), a fracção de SiO₂ no batch será:

$$\sum_{i=1}^r \frac{m_i [\%SiO_2]_i}{100} = \sum_{SiO_2} \quad (32)$$

onde m_i, [%SiO₂] e Σ_{SiO₂} têm um significado idêntico ao introduzido atrás para o CO₂ e SO₃ no primeiro método. Com base na equação (1) pode-se ver que 1kg de batch leva a formação de 1/(1+b) kg de vidro, o que significa que:

$$\sum_{SiO_2} = \frac{1}{1+b} \frac{(\%SiO_2)}{100} \quad (33)$$

A expressão para o cálculo de b resulta da combinação e transformação das equações (32) e (33), a qual dá :

$$b = \frac{(\%SiO_2)}{100 \sum SiO_2} - 1 \quad (34)$$

5. CÁLCULO DO CALOR NECESSÁRIO PARA O AQUECIMENTO DOS GASES LIBERTADOS (ΔH_4)

Esta grandeza, como inicialmente se fez referência, é calculada a partir de tabelas de dados termoquímicos e de dados sobre a fracção mássica de cada componente gasoso da mistura gasosa libertada durante a reacção (2), com base na relação:

$$\begin{aligned} \Delta H_4 (T) / (\text{kJ/kg de gás}) = & \sum_{i=1}^k m_i a_i (T-296) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k m_i b_i 10^{-3} (T^2 - 296^2) - \\ & - \sum_{i=1}^k m_i c_i 10^8 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^k m_i d_i 10^{-6} (T^3 - 296^3) \end{aligned} \quad (35)$$

equação obtida por integração da equação $C_{p,i} = f(\text{temperatura})$ das espécies i ,

$$C_{p,i} / [\text{kJ/K*kg}] = a_i + b_i 10^{-3} T + c_i 10^8 T^{-2} + d_i 10^{-6} T^2 \quad (36)$$

no intervalo $T_1 = 296\text{K}$ e $T_2 = T$ para uma mistura gasosa com k componentes, onde m_i é igual a fracção mássica do componente na mistura gasosa. Para a validade desta equação presuppõe-se um comportamento ideal da mistura gasosa. Os valores de m_i são calculados com base na composição química do batch e vidro respectivo, enquanto os valores dos coeficientes a_i , b_i , c_i e d_i podem ser obtidos dos dados apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Valores dos coeficientes a_i , b_i , c_i e d_i nas equações (35) e (36)

ÓXIDO	a_i	b_i	c_i	d_i
CO ₂	1.162	0.099	0.033	-
SO ₃	0.874	0.083	0.024	-
SO ₂	0.781	0.074	0.023	-
NO ₂	0.751	0.536	0.009	0.149
O ₂	0.911	0.202	0.006	0.032

6. NOVOS PROCEDIMENTOS PARA O CÁLCULO DO CALOR TEÓRICO

Neste capítulo serão descritos basicamente dois procedimentos:

- o procedimento desenvolvido para o cálculo de ΔH_1 , tomando em consideração somente fases $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ e SiO_2 ,
- e o melhoramento do procedimento de Kröger (1958).

A limitação deste capítulo a discussão destes dois procedimentos deve-se ao facto de as várias tentativas adicionais feitas para o desenvolvimento de outros procedimentos, usando uma combinação diferente das fases que se pressupõe existirem no vidro, ter resultado na obtenção de resultados com desvios muito maiores que os obtidos com os modelos discutidos inicialmente (Kröger, 1958; Pugh, 1968; Babushkin *et al.* 1985; Conradt e Pimkhaokham, 1990).

6.1 Novo procedimento para o cálculo do calor teórico

No desenvolvimento do procedimento que será apresentado em seguida adoptou-se um método semelhante ao adoptado por Kröger, e o ΔH_1 é calculado usando uma equação semelhante a equação (6).

O cálculo de ΔH_4 será feito usando a equação (35) e os coeficientes da tabela 5, enquanto o cálculo de ΔH_3 terá como base uma equação do tipo:

$$\Delta H_3 [\text{kJ/kg de vidro}] = \sum_{i=1}^n m_{i, \text{vid}} \cdot a_i + \sum_{i=1}^n m_{i, \text{vid}} \cdot b_i \cdot T \quad (37)$$

onde $m_{i, \text{vid}}$ representa a massa de um determinado óxido i presente num kg de vidro, T a temperatura em graus Kelvin e a_i e b_i coeficientes derivados dos valores de ΔH_3 medidos por Madivate *et al.* (1996) para 7 vidros (planos e de embalagem) usando procedimentos standards de regressão linear. Estes coeficientes são listados na tabela 7. Nesta tabela aparecem somente os 7 óxidos mais abundantes nos vidros estudados e desprezam-se os restantes, cujos teores se situam abaixo de 0.05%.

No cálculo de ΔH_2 considera-se um estado hipotético formado pela mistura heterogénea dos óxidos "provenientes" da dissociação das matérias primas. Consideram-se aqui dois efeitos térmicos:

- 1- o efeito térmico resultante da dissociação das matérias primas sob formação dos respectivos óxidos (ΔH_{diss}),

Tabela 7. Factores a_i e b_i para o cálculo de ΔH_3 com base na equação (37)

ÓXIDO	a_i	b_i
SiO ₂	67.67	-0.0142
Na ₂ O	-133.3	0.0266
K ₂ O	-17.92	-0.1587
CaO	-264	0.1475
MgO	-224.4	0.1241
Al ₂ O ₃	-365.1	0.2495
Fe ₂ O ₃	-942.9	0.6263

2- e o efeito térmico resultante da combinação dos diferentes óxidos na formação das fases que "compõem" o vidro, assim como o efeito térmico associado a obtenção de um vidro homogéneo a partir da mistura heterogénea destas fases vítreas (ΔH_{mix}).

O ΔH_1 é então igual a

$$\Delta H_1 = \Delta H_{diss} + \Delta H_{mix} + \Delta H_3 + b \Delta H_4 \quad (38)$$

O cálculo do efeito térmico envolvido na dissociação das matérias primas sob formação dos respectivos óxidos será feito usando a relação:

$$\Delta H_{diss} = (1+b) \sum_{i=1}^i m_i * \Delta_d H_i \quad (39)$$

onde m_i representará a fracção mássica de uma matéria prima i no batch e $\Delta_d H_i$ a entalpia de dissociação da respectiva matéria prima, cujos valores são obtidos da tabela 8.

Para o cálculo do efeito térmico associado a formação do vidro homogéneo a partir dos respectivos óxidos tomam-se em conta basicamente as seguintes fases vítreas: Na₂O.2SiO₂, Na₂O.3CaO.6SiO₂ e SiO₂ em excesso. A escolha destes 3 compostos baseia-se fundamentalmente no facto de:

- a composição química dos vidros estudados, se localizar dentro do triângulo de composição Na₂O.2SiO₂ - Na₂O.3CaO.6SiO₂ - SiO₂ do diagrama de fases do sistema Na₂O - CaO - SiO₂. Mesmo tomando em conta o facto de a marcação destas composições numa versão recente do

Tabela 8. Entalpias de dissociação das matérias primas usadas na produção de vidros planos e de embalagem em kJ/kg de matéria prima (Müller, 1996)

matéria prima	$\Delta_d H$
Na_2CO_3	3040
K_2CO_3	2865
CaCO_3	1796
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	1649
Na_2SO_4^*	4063
$\text{Na}_2\text{SO}_4^{**}$	3374
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	544
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	544
NaNO_3	3452
KNO_3	3432
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1188

* dissociação em Na_2O e SO_3

** dissociação na presença de carvão de acordo com a reacção:



diagrama de fases mencionado mostrar a necessidade de se substituir o $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ e o $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ por $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ (ver Figuras 1 e 2), não se presta atenção especial a estas duas últimas fases, pois formam-se aparentemente muito lentamente, o que faz com que no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ se forme preferencialmente um estado metaestável caracterizado pelas fases descritas inicialmente (Conradt e Pimkhaokham, 1990). Esta pode ser a razão pela qual as fases estáveis ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$) não tenham sido observadas nas versões anteriores deste diagrama.

Neste cálculo, onde se consideram somente os teores de Na_2O , CaO e SiO_2 multiplicam-se os teores dos 3 componentes por um factor $100/(\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2)$ para normalizar a soma dos três teores em 100%. Os valores obtidos são usados em seguida para o cálculo das três fases descritas atrás:

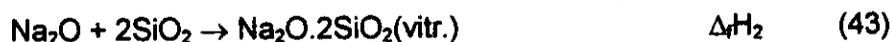
- o CaO reage completamente para formar $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$



- o Na_2O que não reagiu na reacção anterior (Na_2O -resto)

$$\text{Na}_2\text{O-resto} = \% \text{Na}_2\text{O} - \% \text{CaO} \cdot (M_{\text{Na}_2\text{O}} / 3 M_{\text{CaO}}) \quad (42)$$

é usado para formar $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$



- e por último o excesso de SiO_2

$$\text{SiO}_2\text{-resto} = \% \text{SiO}_2^\circ - \% \text{CaO} \cdot (6M_{\text{SiO}_2} / 3M_{\text{CaO}}) - \text{Na}_2\text{O-resto} \cdot (2M_{\text{SiO}_2} / M_{\text{Na}_2\text{O}}) \quad (44)$$

é transformado na sua fase vítrea segundo a reacção:



$$\Delta H_{\text{mix}} = \frac{\Delta_f H_1 \cdot \% \text{CaO}}{100} + \frac{\Delta_f H_2 \cdot \% \text{Na}_2\text{O} - \text{resto}}{100} + \frac{\Delta_f H_3 \cdot \% \text{SiO}_2 - \text{resto}}{100} \quad (46)$$

Os valores de $\Delta_f H_i$ podem ser obtidos da tabela 9. Devido a falta de dados, despreza-se a entalpia de mistura envolvida na formação do vidro homogéneo a partir das 3 fases consideradas.

Tabela 9. Calores de formação, a partir dos óxidos, das fases vítreas consideradas no cálculo de ΔH_1 .

composto	calor de formação
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$	- 3303 kJ/kg CaO
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	- 3576 kJ/kg Na_2O
SiO_2	152 kJ/kg SiO_2



6.2 Melhoria do procedimento de Kröger

O melhoria do procedimento de Kröger compreende basicamente duas etapas:

- a actualização de alguns calores de reacção/transformaçao (ver tabela 1) introduzidos para o cálculo de ΔH_2 ,
- dado que no cálculo de ΔH_2 se assumia que ΔH_3 podia ser determinado com exactidao e porque a comparaçao dos valores de ΔH_3 mostra uma diferenca grande entre os valores calculados e os valores experimentais, introduzir-se-á no modelo de Kröger o cálculo da entalpia térmica do vidro com base nos coeficientes derivados de valores experimentais obtidos por calorimetria directa e usando a equaçao (37) (ver tabela 7).

7. RESULTADOS

7.1 COMPARAÇAO DOS VALORES DE ΔH_3 DERIVADOS DOS DIFERENTES MODELOS

A análise da adequabilidade dos modelos descritos na literatura para o cálculo de ΔH_3 tem como base a comparaçao entre os valores experimentais e os cálculos feitos por Müller (1996).

Os resultados desta comparaçao mostram uma boa concordância entre os resultados de Richet e Bottinga (1982) e os de Stebbins *et al.* (1984). Os resultados de Primenko *et al.* (1985) assemelham-se mais aos de Sharp e Ginther (1951) apresentando contudo desvios maiores. Os desvios entre os valores derivados destes modelos e os valores experimentais descritos nos trabalhos de Madivate *et al.* (1996) e Müller (1996) variam entre 0 e 8%. Estes desvios são apresentados na tabela 10. Uma análise dos desvios apresentados nesta tabela não permite atribuir preferéncia absoluta a nenhum dos modelos, pois nenhum deles descreve a variaçao de ΔH_3 dos vidros usados como base neste estudo de forma significativamente melhor do que os outros.

Aparentemente e tomando como base os resultados da comparaçao, pode-se concluir que os modelos desenvolvidos mais tarde, cerca de 30 anos após Sharp e Ginther e numa altura em que existiam melhores equipamentos, não representam um melhoria no cálculo de ΔH_3 de vidros a base de $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO}(\text{MgO})\text{-SiO}_2$. Este aspecto deve ser discutido com um certo cuidado pois no desenvolvimento destes modelos, os autores trabalharam com amostras representativas para materiais geológicos, que tal como se mencionou atrás são ricas em Fe_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 . O problema aqui citado pode ser uma consequéncia da influéncia dos 3

Tabela 10. Desvios (%) dos valores de ΔH_3 estimados usando os diferentes modelos, comparativamente aos valores experimentais.

TIPO DE VIDRO	desvios (%)			
	Sharp/Ginther	Richet	Primenko	Stebbins
vidro branco plano	1.1-1.9	4.5-5.0	0.0-0.6	4.5-5.0
vidro verde plano	0.0-7.3	0.0-6.4	0.0-10.4	0.0-6.3
vidro branco I de embalagem	0.0-4.7	0.0-3.7	0.0-6.3	0.0-4.2
vidro branco II de embalagem	0.0-1.9	2.2-4.7	0.0-2.8	3.0-4.7
vidro verde de embalagem	2.7-6.3	0.0-2.9	4.5-7.8	0.0-1.8
vidro castanho de embalagem	0.0-6.8	0.0-4.4	0.0-8.3	0.0-2.6

componentes mencionados atrás no valor de ΔH_3 , o que torna questionável a validade do comportamento ideal, pelo menos nos casos onde a diferença de composição das amostras é muito grande. O comportamento ideal assumido no desenvolvimento destes modelos seria válido somente no caso de amostras com composição semelhante, onde o efeito do desvio da idealidade se faria sentir de igual modo em todas as amostras, aspecto mais em concordância com a variação de propriedades termodinâmicas parciais nos sistemas reais.

Devido aos problemas mencionados atrás, nos procedimentos para o cálculo de ΔH_1 a ser desenvolvido no âmbito deste trabalho, o cálculo de ΔH_3 será feito com base em coeficientes derivados dos valores de ΔH_3 medidos calorimetricamente.

7.2 COMPARAÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS

Os valores experimentais usados como base para a comparação levada a cabo neste estudo foram obtidos pelo método "drop", usando um calorímetro HT 1500 da firma SETARAM, sediada em Lyon na França. As rectas representativas dos valores experimentais, figuras 3-8, foram calculadas por meio de procedimentos standards de regressão linear, aplicados a cerca de 15-20 valores de ΔH_1 medidos para cada vidro no intervalo de temperaturas entre 1400 e 1800 K (Müller, 1996). Os dois valores limites são determinados:

- pela temperatura mínima onde a transformação do batch no vidro fundido, sob as condições prevalentes no calorímetro, é completa,
- enquanto que o limite superior é determinado por dificuldades experimentais que surgem na operação do equipamento a partir de determinadas temperaturas, como p.ex. instabilidade da linha de base e consequentemente desvios significativos do valor medido.

As amostras dos diferentes batches usados nos ensaios realizados por Madivate *et al.* (1996) foram preparadas usando basicamente areias quartzosas, soda, calcáreo, dolomite, sulfato de sódio e feldspato. A composição dos respectivos batches e dos vidros resultantes podem ser vistos nos anexos.

A comparação entre os resultados experimentais e os valores derivados dos modelos considerados neste trabalho, pode ser vista nas figuras 3-8. Os desvios entre os valores experimentais e calculados são resumidos na tabela 11. Como se pode ver desta tabela, os valores estimados apresentam desvios que vão até os 8%. Dado que a comparação dos dados termoquímicos usados por Kröger (1958) no seu modelo com dados de transformações idênticas obtidos de fontes mais actuais (ver tabela 1) mostrou haver uma grande discrepância entre as duas séries de dados, foram levadas a cabo tentativas para o melhoramento do modelo de Kröger, por inclusão no respectivo procedimento de cálculo de dados termodinâmicos mais actualizados para algumas das transformações em causa. Estas tentativas contudo não trouxeram melhorias nos desvios como se pode ver na tabela 11.

O modelo de Kröger (1958) (procedimento usando os dados originalmente proposto por este autor) apresenta estimativas de ΔH_1 ligeiramente melhores que as obtidas com os restantes modelos, enquanto o procedimento adoptado por Pugh (1968) dá-nos, para alguns vidros, valores de ΔH_1 tão bons quanto os derivados dos modelos tomando como base um mecanismo mais complexo na formação do vidro, tal como foi feito por Kröger (1958), Babushikin *et al.* (1985) e Conrad/Phimkhaokham (1990), que não levam necessariamente a obtenção de resultados significativamente melhores.

Como se pode ver na tabela 11, o procedimento descrito no capítulo 6.1 fornece as melhores estimativas de ΔH_1 ; os valores calculados apresentam, no geral, desvios abaixo dos 3%. Não obstante o facto de o melhoramento do procedimento de Kröger proposto no capítulo 6.2 partir do pressuposto de que o efeito básico é idêntico ao descrito no capítulo 6.1 porém, os dois procedimentos apresentam desvios não idênticos.

Tabela 11. Desvios (%) dos valores calculados de ΔH_1 usando os procedimentos de Kröger (1958), Pugh (1968), Babushkin *et al.* (1985), Conradt e Pimkhaokham (1990) e usando o novo procedimento proposto no capítulo 6.1.

TIPO DE VIDRO	Kröger*	Pugh	Babushkin	Conradt	novo proced.	Kröger**
vidro branco plano	3.4-6.3	0.0-2.8	0.8-5.9	1.6-4.2	0.0-1.5	0.9-4.4
vidro verde plano	0.0-3.1	2.4-8.2	0.0-7.5	1.2-5.9	0.0-1.3	0.0-6.3
vidro branco I de embal.	0.0-3.4	0.0-3.0	0.0-4.3	0.0-1.8	2.8-3.3	0.0-1.5
vidro branco II de embal.	0.0-3.1	0.0-2.6	0.0-4.2	0.0-1.4	0.0-2.0	0.0-2.0
vidro verde de embal	0.0-4.9	0.0-6.3	0.0-8.2	0.0-5.4	0.0-4.0	3.3-4.4
vidro castanho de embal.	0.1-2.0	1.4-4.1	0.0-4.3	1.0-2.6	0.1-0.2	0.0-1.5

* sob uso dos dados originalmente propostos por Kröger

** procedimento modificado por introdução, no cálculo de ΔH_2 , de dados actualizados resumidos na tabela 1.

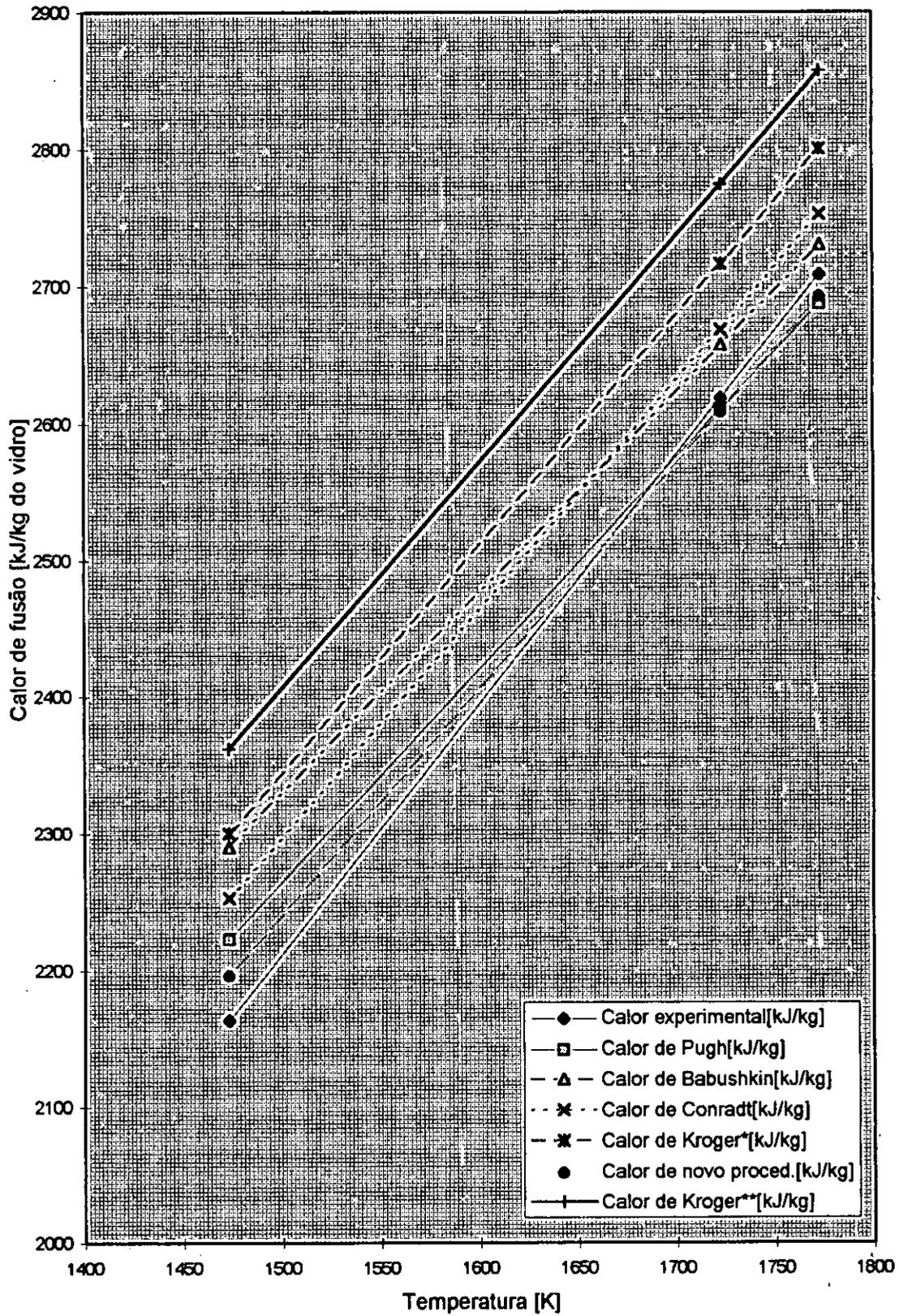


Figura 3. Curvas dos calores de fusão do batch do vidro branco plano, determinadas através dos modelos estudados, em função da temperatura T

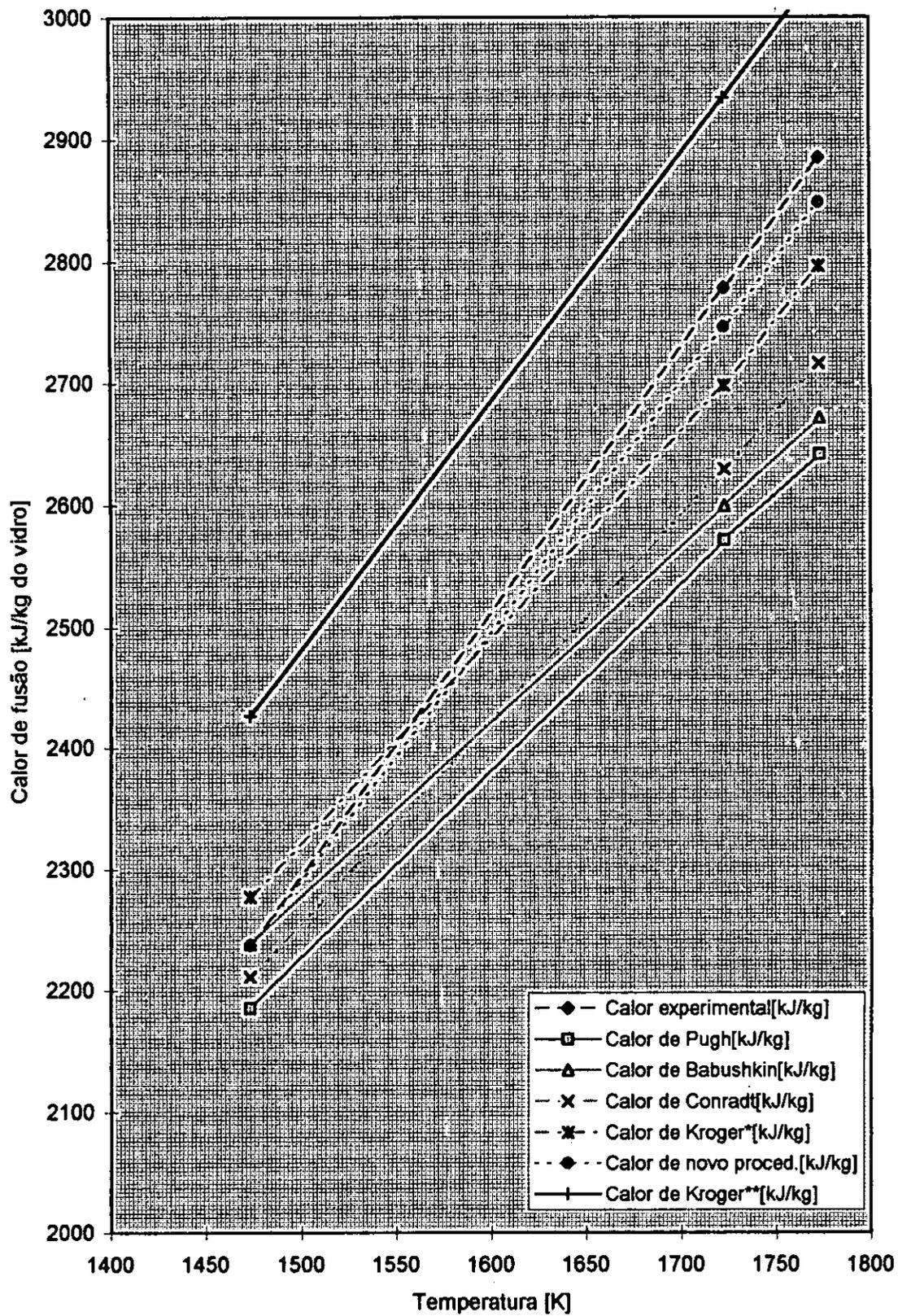


Figura 4. Curvas dos calores de fusão do batch do vidro verde plano, determinadas através dos modelos estudados, em função da temperatura T

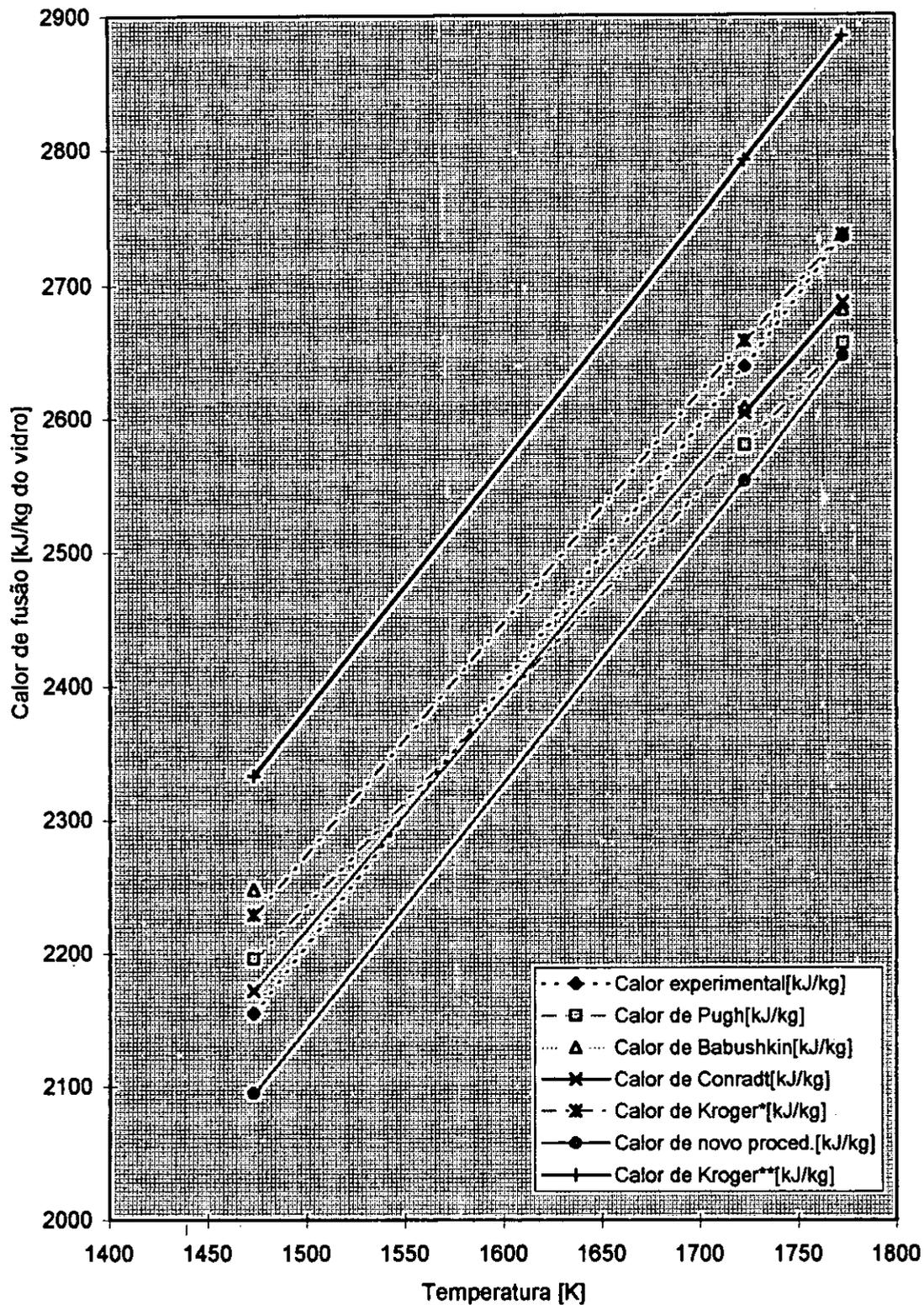


Figura 5. Curvas dos calores de fusão do batch do vidro branco l' de embalagem, determinadas através dos modelos estudados, em função da temperatura T.

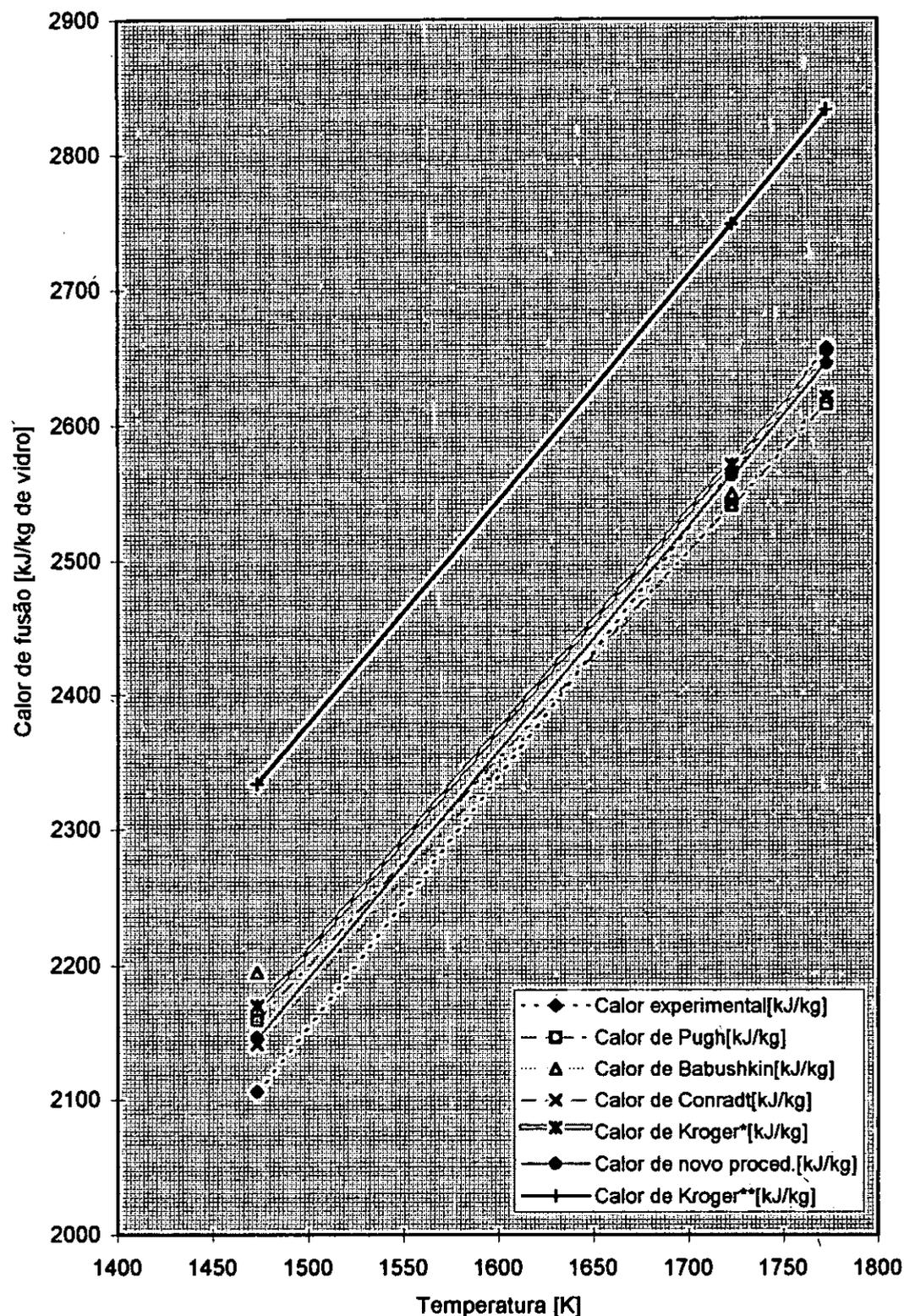


Figura 6. Curvas dos calores de fusão do batch do vidro branco II de embalagem, determinadas através dos modelos estudados, em função da temperatura T.

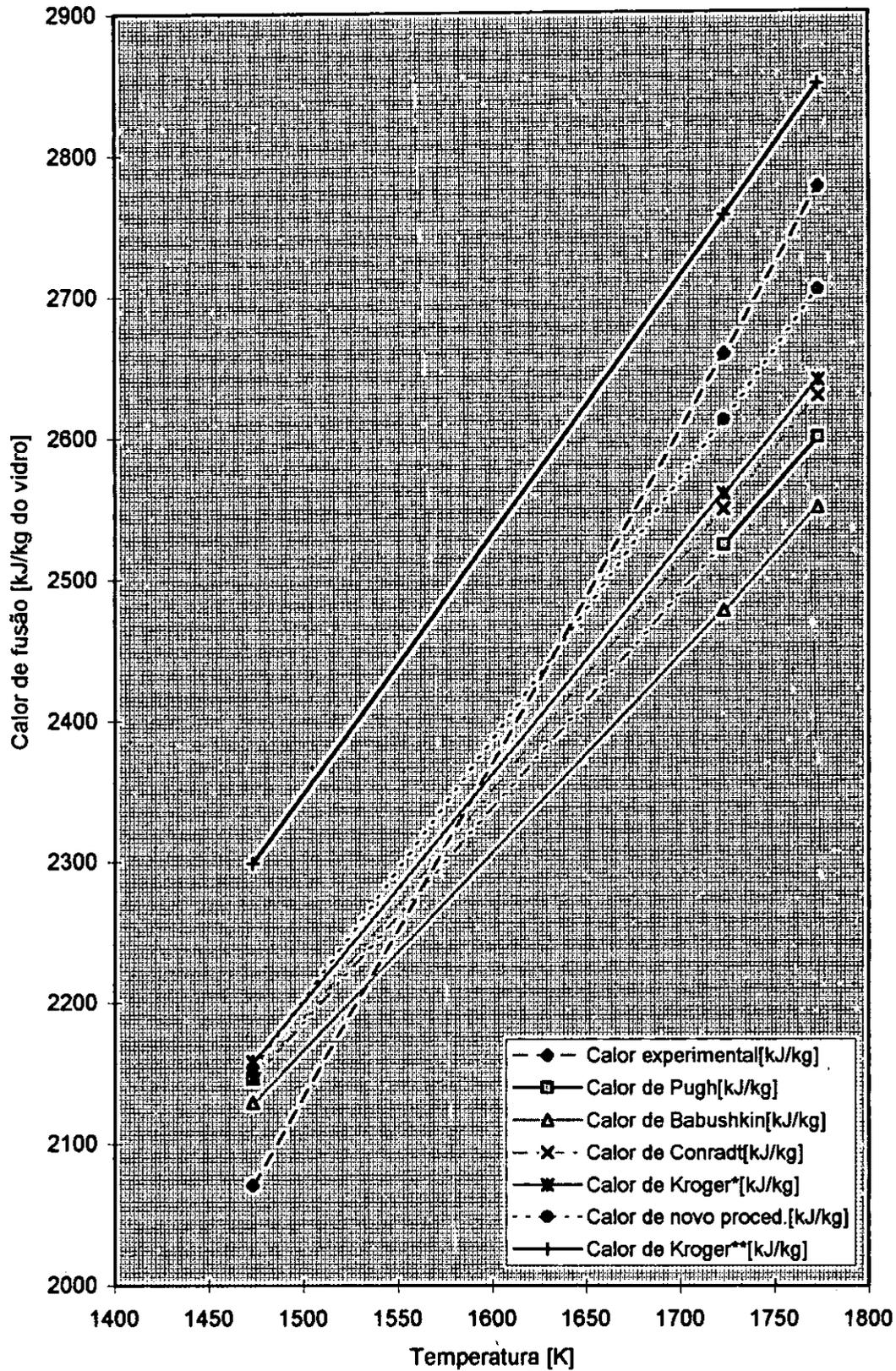


Figura 7. Curvas dos calores de fusão do batch do vidro verde de embalagem, determinadas através dos modelos estudados, em função da temperatura T.

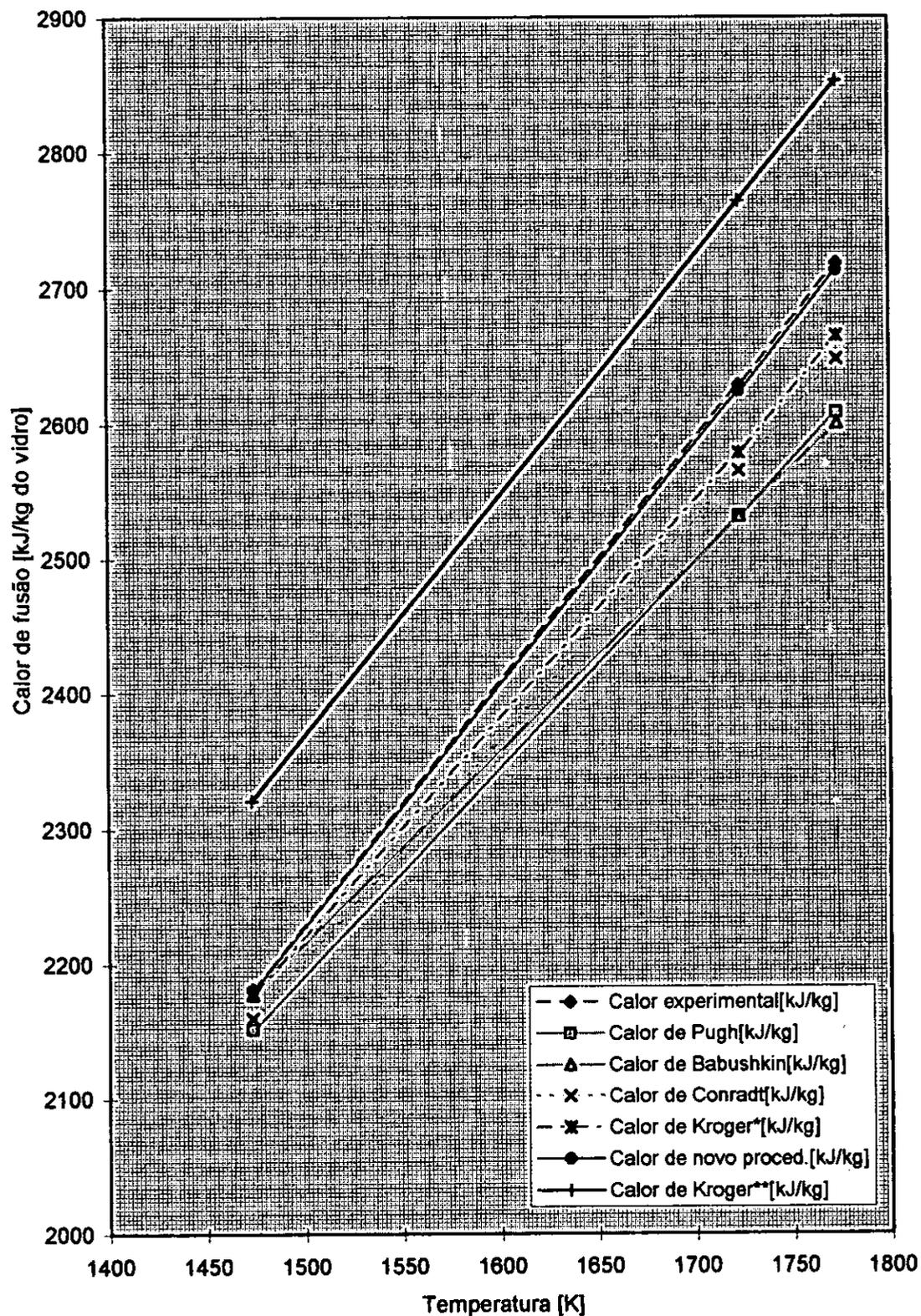


Figura. 8 Curvas dos calores de fusão do batch do vidro castanho de embalagem, determinadas através dos modelos estudados, em função da temperatura T.

8. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objectivos:

- 1- Fazer uma análise crítica dos modelos descritos na literatura para o cálculo do calor de fusão de vidros técnicos;
- 2- Estudar a adequabilidade dos modelos desenvolvidos para o cálculo do calor necessário para a fusão de vidros silicatos planos e de embalagem;
- 3- Melhorar, na medida do possível, os modelos descritos ou desenvolver novos procedimentos para o cálculo da grandeza em questão.

De entre os diferentes modelos estudados, o modelo original de Kröger (1958) fornece resultados ligeiramente melhores que os obtidos com os restantes modelos. O estudo da adequabilidade dos modelos descritos no capítulo 2, mostra que os valores de ΔH_1 calculados com base nestes modelos, apresentam desvios que vão até os 8%.

O novo procedimento descrito no capítulo 6.1 permite calcular o calor de fusão com um desvio, no geral, abaixo dos 3%.

9. BIBLIOGRAFIA

Babushkin, V.I., G.M. Matveyev e O.P. Mchedlov-Petrossyan (1985). Thermodynamics of silicates. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.

Bergeron, C. G., S.H. Risbud (1984). Introduction to Phase Equilibria in Ceramics. 2nd Edition. p.117 Illinois, The American Ceramic Society, Inc.

Conradt, R. e P. Pimkhaokham (1990). An easy-to-apply method to estimate the heat demand for melting technical silicate glasses. *Glastechn. Ber.* 63 (special volume), p. 134-143.

de Keyser, W.L. (1954). Réactions à l'Etat Solide dans le System Ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 63 p. 40-58.

Hummel, F.A. (1984). Phase equilibria in ceramic systems. New York, Marcel Dechen Inc.

Kleppa, O.J. (1972). Oxide melt solution calorimetry. *Colloques Internationaux du C.N.R.S.* 201 p. 119-127 Paris.

Kröger, C. (1958). Wärmebedarf der Silikatglasbildung. Forschungsber Wirtschaftsminist NRW (Nr.589), Westdeutscher Verlag, Köln, Opladen.

Madivate, C., F. Müller e W. Wilsmann (1996). Thermochemistry of the glass melting process - Energy requirement in melting soda-lime-silica glasses from cullet-containing batches. Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 69 (Nr 6) P. 167-177.

Müller, F. (1996). Theoretischer Energiebedarf zur Erschmelzung von Höhl und Flachgläsern aus Gemengen und Scherben. Forschungsbericht Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Germany.

Müller, F. (1994). Thermochemical Investigation of binary liquid mixtures in glassforming oxide systems . J. Phase equil. 15 (Nr 3), p. 285-294.

Mukerji, J., A.K. Nandi e K.D. Sharma (1980). Reaction in Container Glass Batch. Ceram. Bull. 59 (Nr 8) p. 790-793.

Müller, G. e E. Brown (1977). Methoden zur Berechnung von Gesteinsnormen, Clausthaler Tektonische Hefte . Clausthal-Zellerfeld.

Philpotts, A.R. (1990). Principles of Igneous Metamorphic Petrology. p.87-92 New Jersey, Prentice Hall, Englewood Cliffs.

Pugh, A.C.P. (1968). A method of calculating the melting rate of glass batch and its use to predict effects of changes in the batch. Glasteknisk Tidskrift, 23 p. 95-104.

Richet, P. (1982). Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: Drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. Geochim. Cosmochim. Acta 46, p. 2639-2658.

Richet, P. e Y. Bottinga (1982). Modèles de calcul des capacités calorifiques des verres et liquilides silicatés. C.R. Acad. Sc. Paris. t.295, série II, p. 1121-1124.

Scheckler, C.A. e D.R. Dinger (1990). Effect of Particle Size Distribution on the Melting of Soda - Lime - Silica Glasses. J. Amer. Ceram. Soc. 73 (Nr 1) p. 24-30.

Stebbins, J.F.; I.S.E. Carmichael e L.K. Moret (1984). Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses. Contrib. Mineral Petrol 86 p. 131-148.

Simpson, W (1978). The redox number concept and its use by the glass technologist Glass Technology 19 (Nr.6) p. 82-85.

Spencer, P. J. (1973). The thermodynamic properties of silicates. NPL Report Chem21.

Sharp, D.E. e L.B. Ginther (1951). Effect of composition and temperature on the specific heat of glass. J. Am. Ceram. Soc. 34 (Nr 9), p. 260-271.

Trier, W. (1984). Glassschmelzöfen - Konstruktion und Betriebsverhalten. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.

Taylor, T.D. e K.C. Rowan (1983). Melting Reactions of Soda - Lime -Silicate Glasses Containing Sodium Sulphate. J. Amer. Ceram. Soc.66 (Nr 12) p. 227-228.

ANEXOS

ANEXO I. Composição dos diferentes batches usados na produção dos vidros estudados

Batch para a produção de	silica	soda	Limestone	Dolomite	Sai de Sódio	Nefelina	Salpeter de Chile	Minério de Crômio	Carvão	Oxido Ferro
Vidro branco plano	58.21	18.76	5.24	15.89	0.53	1.37	-	-	-	-
Vidro verde plano	58.89	18.21	4.6	14.71	0.98	1.84	-	-	0.05	0.71
Vidro branco I de embalagem	57.97	16.75	3.48	16.7	0.75	1.45	-	-	-	-
Vidro branco II de embalagem	58.11	17.19	7.26	10.17	0.58	3.87	0.15	-	-	-
Vidro verde de embalagem	60.83	18.25	10.95	6.1	0.49	-	0.73	0.97	-	-
Vidro castanho de embalagem	61.89	16.76	9.8	11.09	0.31	-	-	-	0.14	-

ANEXO II. Composição química, expressada em percentagem mássica, dos vidros preparados a partir dos batches do anexo I

TIPO DE VIDRO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	BaO	TiO ₂	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃	PbO
Vidro branco plano	71.64	13.72	0.18	9.36	4.03	0.69	-	0.24	-	0.05	-	-	-	-
Vidro verde plano	72.05	13.45	0.21	8.55	3.75	0.66	0.91	0.51	0.01	0.01	-	-	-	-
Vidro branco I de embalagem	71.46	12.72	0.45	10.36	3.43	1.23	0.09	0.15	0.08	-	-	-	0.01	-
Vidro branco II de embalagem	72.29	12.58	0.51	9.75	2.81	1.51	0.05	0.45	0.01	0.02	0.006	-	0.001	-
Vidro verde de embalagem	72.21	12.54	0.72	9.85	1.99	1.89	0.36	0.14	0.04	0.002	0.016	0.002	0.205	-
Vidro castanho de embalagem	72.43	12.19	0.77	9.78	2.73	1.56	0.28	0.18	0.02	0.005	-	-	0.032	0.005